

JPA No.123076/1999

Title of the Invention:

Carriers for Treatment of Organisms

Abstract:

Problems to be solved: To improve capability of carriers for treatment of organisms which are useful in water treatment, gaseous phase treatment or the like with microorganisms.

Solution: Carriers for treatment of organisms which comprise an inorganic material, organic material or inorganic/organic complex, preferably having porous structure, containing an adsorptive material, and a material for promoting a physiological activity in microorganisms, particularly a material for promoting the activity of enzymes produced by microorganisms.

Claims:

1. A carrier for treatment of organisms which comprise an inorganic material, organic material or an inorganic/organic complex containing an adsorptive material, and a material for promoting a physiological activity in microorganisms.

2. A carrier as claimed in Claim 1, which has porous structure.

3. A carrier as claimed in Claim 1, wherein the adsorptive material is one or more species selected from the group consisting of natural ceramics, artificial ceramics, active carbon and silicate compounds.

4. A carrier as claimed in Claim 3, wherein the adsorptive material is active carbon of which the surface is neutral or alkaline and which contains 1% by weight or more of metallic ash except that of silicon, silicone oxide or silicate salt.

5. A carrier as claimed in Claim 1, wherein the material for promoting a physiological activity in microorganisms is one or more species selected from the group consisting of alkali metal compounds slightly soluble in water, alkaline earth metal compounds, copper and copper compounds, zinc and zinc compounds, and transient metals and transient metal compounds.

6. A carrier as claimed in Claim 1, wherein the material for promoting a physiological activity in microorganisms is those promoting the activity of enzymes produced by microorganisms.

7. A carrier as claimed in Claim 6, wherein the material for promoting the activity of enzymes is one or more species selected from the group consisting of metallic copper and metallic copper compounds slightly soluble in water, inorganic and organic salts containing copper slightly soluble in water, and materials containing them.

8. A carrier as claimed in Claim 7, wherein the material for promoting the activity of enzymes is those promoting the activity of ammonia-monooxygenase produced by nitrifying bacteria.

9. A carrier as claimed in any one of Claims 1 through

8, which carries a microorganism.

10. A carrier as claimed in Claim 9, which is obtained by including a microorganism in the carrier during production of the carrier.

11. A carrier as claimed in Claim 9, which is obtained by immobilizing a microorganism in the carrier after production of the carrier.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-123076

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 1 2 N 11/00  
B 0 1 D 53/38  
53/77  
C 0 2 F 3/10  
3/34  
識別記号  
1 0 1

F I  
C 1 2 N 11/00  
C 0 2 F 3/10  
3/34  
B 0 1 D 53/34  
Z  
1 0 1 D  
1 1 6 C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-7698

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月19日

(31) 優先権主張番号 特願平9-226377

(32) 優先日 平9 (1997) 8月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 宮坂 章

大阪府吹田市津雲台五丁目18番D74-301号

(72) 発明者 小要 広行

埼玉県蕨市南町二丁目26番18号

(72) 発明者 ▲吉▼松 慎一

大阪府大阪市大正区三軒家東二丁目5番  
大浪住宅1-402

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 生物処理用担体

(57) 【要約】

【課題】 微生物による水処理、気相処理等に有用な生物処理用担体の性能の改善。

【解決手段】 吸着性物質と、微生物の生理活性を増進する物質、特に、微生物により産生される酵素活性を増進する物質とを含む、好ましくは、多孔質構造を有する無機物質、有機物質または無機・有機複合物質からなる生物処理用担体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 吸着性物質と、微生物の生理活性を増進する物質とを含む無機、有機または無機・有機複合物質からなる生物処理用担体。

【請求項 2】 多孔質構造を有する請求項 1 記載の担体。

【請求項 3】 吸着性物質が、天然セラミックス、人工セラミックス、活性炭およびケイ酸塩化合物からなる群から選ばれる 1 種以上の物質である請求項 1 記載の担体。

【請求項 4】 吸着性物質が、ケイ素、酸化ケイ素またはケイ酸塩化合物以外の金属性灰分を 1 重量%以上含む、表面が中性またはアルカリ性の活性炭である請求項 3 記載の担体。

【請求項 5】 微生物の生理活性増進物質が、水難溶性のアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、銅および銅化合物、亜鉛および亜鉛化合物、ならびに遷移金属および遷移金属化合物からなる群から選択される 1 種以上の物質である請求項 1 記載の担体。

【請求項 6】 微生物の生理活性増進物質が、微生物により産生される酵素の活性を増進させる物質である請求項 1 記載の担体。

【請求項 7】 酵素活性増進物質が、水に難溶性金属銅および金属銅化合物、水に難溶性の銅を含む無機塩および有機塩、ならびにこれらを含む物質からなる群から選ばれる 1 種以上の物質である請求項 6 記載の担体。

【請求項 8】 酵素活性増進物質が、硝化菌により産生されるアンモニアモノオキシゲナーゼの活性を向上させる物質である請求項 7 記載の担体。

【請求項 9】 微生物を担持した請求項 1～8 いずれか 1 項記載の担体。

【請求項 10】 担体調製時に微生物を包括させることにより得られる請求項 9 記載の担体。

【請求項 11】 担体調製後に微生物を固定化して得られる請求項 9 記載の担体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種の生物処理に使用する微生物担持用の担体、特に、微生物による水処理や、脱臭等の気相処理における微生物の固定化に適した担体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 微生物を利用する廃水処理等の水処理においては、担体に固定化した微生物を使用することが提案され、水処理用の各種の微生物固定化用担体が開発されている。このような担体として、微生物の担持性能の向上や、活性の迅速な発現を図るため、無機、有機または無機・有機複合物質からなる多孔質構造の担体が提案されている。例えば、特開昭 63-236595 号には、嫌気性水処理における微生物固定化用の担体として

多孔質ポリエチレン担体が提案されている。特開平 1-229875 号には、微生物膜形成用のポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリエステル等からなる不織布が開示されている。特開平 6-7789 号には、表面および内部に陰イオン交換基、水不溶性正帯電物質を含む多孔質の窒素除去用の微生物固定化用担体が開示されている。特開平 7-16586 号には、表面に植毛した、連通気孔を有する固形物接合体からなる汚水処理用微生物固定用の担体が開示されている。特開平 7-290080 号には、連続気泡表面を有する発泡成形した合成樹脂からなる微生物担持用の担体が開示されている。

【0003】 また、各種の添加物を添加した担体も提案されており、特開昭 61-70987 号には、高分子物質にフタロシアニンを添加した、硝化菌を包括担持した担体が開示されている。特開昭 62-61583 号には、ポリアクリルアミドベレットにアルカリ土類金属塩を添加した、硝化菌を包括担持した担体が開示されている。特開平 2-207787 号には、炭酸カルシウムを添加したポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドの担体が提案され、また、特開平 6-15294 号には、カルシウム化合物を添加した粘土や、セラミックス・スラグを硫酸酸化細菌の担体として使用することが提案されている。さらに、特開平 6-207071 号には、難溶性カルシウム化合物を添加したポリビニルアルコールのゲルからなる担体が、また、特開平 7-8984 号には、水酸化アルミニウムや水酸化鉄を添加した親水性高分子物質が微生物担持用の担体として開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、表面および内部における良好な微生物の増殖を増進させ、微生物の生理活性の促進、特に、微生物が産生する酵素の活性増進を図ることにより、従前の無機、有機または無機・有機複合物質からなる担体の性能をさらに向上させることを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するため、鋭意検討を重ねた結果、担体の基本構成材に吸着性物質と微生物の生理活性増進物質、特に、微生物の産生する酵素の活性を増進させる物質との両方を含有させることにより、その性能が著しく向上することを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、吸着性物質と、微生物の生理活性を増進する物質、好ましくは微生物により産生される酵素の活性を増進させる物質とを含む、好ましくは多孔質構造を有する無機、有機または無機・有機複合物質からなる生物処理用担体を提供するものである。本発明の担体は、流動床または固定床用として、その表面および内部に必要な微生物を増殖させて使用できる。かくして、本発明の生物処理用担体は、水処理用の微生物、例えば、硝化菌、脱窒菌、汚泥微生物などの固定化に好適に使用できるが、こ

れに限らず、種々の分野、例えば、脱臭などの気相処理等において微生物を担持するのにも使用できる。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の生物処理用担体の基本構成材となる無機物質としては、例えば、活性炭、人工または天然セラミックス、ゼオライト、粘土、ガラス、自然石などが使用できる。また、有機物質としては、例えば、木粉、ヤシガラ等の植物性素材、天然ゴム、寒天等の多糖類、(変性)セルロースなどの天然高分子のごとき天然物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニルなどのホモポリマーおよびそれらの共重合体、ブタジエン、スチレン、エチレン、プロピレン、ブテン、イソプレン、イソブチレン、無水マレイン酸、酢酸ビニル(重合後のケン化物を含む)、ポリエチレングリコール(ジ)モノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、アクリルアミドの単独または2種以上の共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリウレタン、ポリウレタンウレア、レーヨン、(メタ)アクリル樹脂、(不飽和)ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂などの合成高分子のごとき人工物が単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。無機・有機複合物質としては、例えば、上記したような無機物質および有機物質を、エポキシ、ウレタン、アクリル、酢酸ビニル樹脂などの接着剤のごときバインダーで空隙を生じるように凝集させたものが使用でき、要すれば、無機物質、有機物質は、空隙形成に適するように成形加工してもよい。

【0007】該基本構成材は、サイズ、形状など、特に限定するものではなく、必要に応じて粉粒状、球状、棒状、円柱状、角柱状、板状、シート状、円筒状など、種々の形状に成形でき、成形法も特に限定するものではない。また、天然繊維や合成繊維の不織布として使用してもよい。本発明の担体は、必ずしも多孔質構造を有する必要はないが、通常、空隙率(成形物容積中の空隙容積の比)10~95%程度の多孔質構造とすることが性能上、好ましい。

【0008】多孔質構造の形成方法は特に限定するものではなく、用いる基本構成材に応じて、自体公知の方法で多孔質構造を形成させる。例えば、フロン、炭酸ガス、空気などの気体または発泡剤の分解ガスの膨張脱離を利用して、発泡スチロール、発泡ポリエチレン、ウレタンフォームのような多孔質構造を形成させることができる。また、溶媒不溶性成分と溶媒可溶性成分を混合し、その混合物を溶媒中に浸漬または溶媒で洗浄し、可溶性成分を除去することにより、多孔質ゴムのような多孔質構造を形成させることができる。さらに、不燃性物質(無機物質)中に、可燃性物質(有機物質)を混合し、その混合物を燃焼、焼結させて可燃性物質を除去することにより、多孔質セラミックス、多孔質炭素のよう

な多孔質構造を形成させることができる。さらにまた、繊維、ガラスなどの基本構成材を、空隙が形成されるように凝集させることにより、不織布や沸石のような多孔質構造を形成させることができる。

【0009】本発明の生物処理用担体に含有させる吸着性物質としては、例えば、活性炭、人工セラミックス、自然石を含む天然セラミックス、ゼオライト、粘土、ガラス、ケイ酸塩化合物、各種イオン交換樹脂、キレート樹脂、多孔性樹脂などが挙げられ、特に、ケイ素、酸化ケイ素またはケイ酸塩化合物以外の金属性灰分(以下、単に金属性灰分という)を1重量%以上含む、表面が中性またはアルカリ性の活性炭が好ましい。金属性灰分が1重量%より少ないと、生物処理活性の発現が遅く、また、活性強度も低くなり、長期の活性維持が困難である。吸着性物質は、微生物増殖用の基質となる、例えば、被処理水中の有機物、アンモニア、リン、炭酸塩(炭酸ガス)、その他の金属の吸着材となるもので、粉末状、顆粒状(粒径0.1 $\mu$ m~10mm、好ましくは100 $\mu$ m~5mm)またはその他の任意の形状に成形したものなどを、単独または2種以上を組み合わせ使用でき、その添加量は、特に限定するものではないが、性能の向上の観点から、基本構成材に対して、1~50重量%程度使用する。少なすぎれば、効果が期待できず、多すぎると、担体強度が低下する。

【0010】本発明の生物処理用担体に含有させる微生物の生理活性増進物質としては、水難溶性のアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、銅および銅化合物、亜鉛および亜鉛化合物、ならびに遷移金属および遷移金属化合物からなる群から選択される1種以上の物質が使用される。例えば、水難溶性のアルカリ金属、アルカリ土類金属、銅、亜鉛、遷移金属およびこれらの塩、酸化物、硫化物、水酸化物などが挙げられ、これを単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。具体的には、例えば、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、リン酸水素カルシウム、次亜リン酸カルシウム、亜リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム、ヨウ化カルシウム、ケイ酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、チオシアン酸カルシウム、これらの対応するカリウム塩、マグネシウム塩などのような溶解度が $10^{-1}$ ~ $10^{-30}$ (g/リットル)または溶解度積が $10^{-1}$ ~ $10^{-50}$ 程度の水難溶性無機化合物が使用できる。また、例えば、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ニッケルなどの、溶解度が $10^{-1}$ ~ $10^{-30}$ (g/リットル)または溶解度積が $10^{-1}$ ~ $10^{-50}$ 程度の難溶性金属の塩、酸化物、硫化物および金属単体の1種以上またはそれらを含む天然石、セラミックス、活性炭、ケイ酸塩または高分子樹脂(例、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂)が使用できる。

【0011】該生理活性増進物質としては、微生物により産生される酵素の活性増進物質が好ましく、これらの

物質としては、(1) 水に不溶な金属銅および金属銅化合物、(2) 水に難溶性の銅を含む無機塩および有機塩、(3) (1) および (2) からなる群から選択される1種以上の物質を混合したもの、(4) (1) (2)

(3) を含む無機、有機および無機/有機を混合した物質、ならびに(5) (1) (2) (3) を含有する天然物からなる群から選ばれる物質が挙げられる。特に、水処理用として、硝化菌(アンモニア酸化菌)が生産するアンモニアモノオキシゲナーゼの活性を向上させる上記した酵素活性増進物質が好適である。これらの物質は、粉末状、顆粒状(粒径0.1 $\mu$ m~10mm、好ましくは0.1 $\mu$ m~5mm)等の形状のものを、単独または2種以上を組み合わせて使用でき、その添加量は、微生物の生理活性増進に有効な量であれば、特に限定するものではないが、通常、基本構成材に対し、0.1~10重量%程度使用する。少なすぎれば、効果が期待できず、多すぎると、かえって微生物の生育を阻害することとなる。

【0012】これらの吸着性物質および微生物の生理活性増進物質を担体に含有させる方法は、特に限定するものではなく、基本構成材の多孔質構造の形成前、形成中または形成後に適宜の方法で含有させることができる。例えば、基本構成材が無機物質の場合は、基本構成材に、混合、分散させ、焼結して担体に含有させることができる。基本構成材が、有機物質の場合、例えば、合成高分子の重合反応前に添加、混合したり、重合物を溶解または熱溶解させた後、添加、混合することにより、担体に含有させることができ、不織布の場合は、繊維への練り込みまたはバインダーへの添加により含有させることができる。また、基本構成材が、無機・有機複合物質の場合は、無機物質および有機物質を凝集させるバインダー中に添加することにより含有させることができる。

【0013】本発明の生物処理用担体は、流動床用、固定床用として、そのまま処理に供することができる。担持させる微生物は、特に限定されるものではなく、目的とする生物処理に応じて選択される。微生物の担持は、担体調製時に微生物を包括させる方法、あるいは担体調製後、微生物を固定化(結合固定)させる方法等のいずれの方法でも行うことができる。例えば、以下の方法が挙げられる。

#### (1) ビニルモノマーの重合による方法

a) アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノアクリレート等の親水性ビニルモノマーの重合による担体の場合

イ) 重合させながら、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法(非多孔質)

ロ) 重合させながら、酵素活性増進物質、吸着性物質および炭酸カルシウムを同時に固定化し、食塩等の塩の溶出あるいは炭酸カルシウム等の脱炭酸により多孔質化する方法

ハ) 重合させながら、微生物、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

b) スチレン等の疎水性ビニルモノマーの重合による担体の場合

イ) 重合させながら、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法(非多孔質)

ロ) 重合させながら、酵素活性増進物質、吸着性物質および炭酸カルシウムを同時に固定化し、食塩等の塩の溶出あるいは炭酸カルシウム等の脱炭酸により多孔質化する方法

(2) アルギン酸ナトリウム(カルシウムイオン)、ポリビニルアルコール(ほう酸)等のイオン架橋による方法

a) イオン架橋しながら、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

b) イオン架橋しながら、微生物、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

(3) k-カラギナン等の温度変化による方法

a) 冷却し固化しながら、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

b) 冷却し固化しながら、微生物、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

【0014】(4) ポリビニルアルコールの冷凍解凍法による方法

a) イ) ゲル化しながら、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法(非多孔質)

ロ) ゲル化しながら、酵素活性増進物質、吸着性物質および炭酸カルシウムを同時に固定化し、脱炭酸することにより多孔質化する方法

b) ゲル化しながら、微生物、酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

(5) 樹脂に酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に練り込む方法

a) ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロンおよびポリウレタン等疎水性およびポリウレタン等の親水性の熱可塑性樹脂に酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に練り込みながら押し出し成形する方法

b) 熱可塑性樹脂に酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に練り込み、発泡剤を添加して多孔質化する方法

c) 熱可塑性樹脂に酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に練り込み、食塩等の塩の溶出あるいは炭酸カルシウム等の脱炭酸により多孔質化する方法

(6) ウレタンフォームを製造しながら酵素活性増進物質および吸着性物質を同時に固定化する方法

(7) ポリマーおよびオリゴマーを架橋剤によりゲル化する方法

【0015】

【実施例】つぎに、アンモニア酸化菌を使用する水中のアンモニア処理についての実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これらに

限定されるものではない。

#### 実施例1

ポリスチレン（分子量：280000）10重量部をジメチルホルムアミド90重量部に混合、溶解し、これに吸着性物質として石炭系粉末活性炭（金属性灰分5重量%）1重量部、微生物の生理活性増進物質としてセプトールC（武田薬品製、難溶性銅化合物含有率10重量%）0.5重量部を添加、混合し、得られた懸濁液を脱イオン水中に滴下し、多孔質ポリスチレン担体（空隙率50%）を調製した。得られた担体を、アンモニア酸化細菌（ニトロソモナス・ユーロパエアIFO14298）を植種した培地中に投入し、pHを7.0~7.5に調整しつつ14日間培養した。その後、表1に示す組成の培地中に移し、各日に培地を交換しつつアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図1に示す。

【0016】

【表1】アンモニア酸化速度測定用培地

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	33.8g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.77g
$\text{NaHCO}_3$	0.5g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.5g
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.5mg
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18.4mg
Fe-EDTA	0.1mg

上記成分を脱イオン水1000mlに溶解する。

【0017】比較例1

実施例1と同様にして、ただし、吸着性物質および微生物の生理活性増進物質を使用せずに担体を調製し、同様な条件下で、アンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図1に示す。

比較例2

実施例1と同様にして、ただし、吸着性物質を石炭系粉末炭（金属性灰分0.2重量%）に代え、微生物の生理活性増進物質を使用せずに担体を調製し、同様な条件下で、アンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図1に示す。図1は、実施例1と、比較例1および比較例2とのアンモニア酸化速度の比較を示すグラフで、縦軸の数値は、酸化速度（mg-N/リットル・担体・hr）で、担体に保持されているアンモニア酸化細菌の活性を示し、また、横軸は、経過日数を示す。図1から明らかなように、単なる多孔質担体または金属性灰分の少ない吸着性物質のみを含む多孔質担体に比べ、金属性灰分の多い吸着性物質と生理活性促進物質とを含む多孔質担体の方が、同一条件下で、良好な性能を示す。

【0018】実施例2

アクリルアミド（和光純薬製）15重量部と、メチレンビスアクリルアミド（和光純薬製）1重量部とを脱イオン水63重量部に溶解し、その溶液に炭酸カルシウム（スーパー1700、丸尾カルシウム製）11重量部と酵素活性増進物質として硫化銅（和光純薬製）0.1重

量部を添加し、攪拌混合した。この混合液に、別途調製したアルギン酸ナトリウム（和光純薬製）の4%水溶液21重量部を加え、十分混合した。混合後、過硫酸ナトリウム0.4重量部とジメチルアミノプロピオニトリル0.4重量部とをそれぞれ添加し、室温にて硬化させ、ポリアクリルアミドゲルを得た。該ポリアクリルアミドゲルを約5mm角に切断し、ゲルの約10倍容積の1規定塩酸水溶液中に浸漬し、脱炭酸を行なうことにより、多孔質ゲルを得た。得られたゲルを80℃で1夜乾燥し、乾燥ゲルをアンモニア酸化菌（ニトロソモナス・ユーロパエアIFO14298）を含む培養液中に1夜浸漬し、十分に膨潤させ固定化した。膨潤させたゲル5mlを0.9%塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、表1に示す組成をもつ培地100mlに投入し、28℃にて振盪しつつ馴養を行った。培地は毎日交換を行い、ゲルの活性は、培地交換直後と交換後4時間目の亜硝酸生成量よりアンモニア酸化速度を算出することにより評価した。結果を図2に示す。

【0019】実施例3

実施例2と同じ組成で、吸着性物質として活性炭（武田薬品製GC007）1.0重量部を添加し、多孔質ゲルを得た。アンモニア酸化菌の固定化および酸化速度の測定は、実施例2と同じ条件で行った。結果を図2に示す。

実施例4

市販のポリビニルアルコール（PVA-HC、クラレ（株）製）75重量部、アルギン酸ナトリウム1重量部をリン酸緩衝液750重量部に分散させ、オートクレーブ（121℃、20分）にて、溶解した。室温まで冷却した後、酵素活性増進物質として酸化銅（II）（和光純薬製）1.0重量部、凍結保護剤としてジメチルスルホキシド60重量部、アンモニア酸化菌（ニトロソモナス・ユーロパエアIFO14298）を含む培養液250重量部をそれぞれ添加し、混合攪拌した。混合液をシート状の型に流し込み、凍結解凍法（-30℃で3回凍結、室温で2回解凍）によりゲル化させ、形成されたゲルを5mm角に切断し、包括固定化ゲルを得た。アンモニア酸化速度の測定を、実施例2と同じ条件で行った。結果を図3に示す。

【0020】実施例5

実施例4と同じ組成で酵素活性増進物質として水酸化銅（和光純薬製）1.0重量部を添加し、包括固定化ゲルを得た。アンモニア酸化速度の測定を、実施例2と同じ条件で行った。結果を図3に示す。

実施例6

実施例4と同じ組成で酵素活性増進物質として硫化銅（和光純薬製）1.0重量部を添加し、包括固定化ゲルを得た。アンモニア酸化速度の測定を、実施例2と同じ条件で行った。結果を図3に示す。

実施例7



実施例4と同じ組成で酵素活性増進物質として水酸化銅(和光純薬製)1.0重量部および吸着性物質として活性炭(武田薬品製 GC007)10重量部を添加し、包括固定化ゲルを得た。アンモニア酸化速度の測定を、実施例2と同じ条件で行った。結果を図3に示す。

#### 【0021】実施例8

ポリエチレングリコール(分子量2000、和光純薬製)75重量部、4,4-ジフェニルメタンジイソシアナート(和光純薬製)21.2重量部を80℃、3時間反応させたプレポリマーを得た後、塩化ナトリウム(和光純薬製)300重量部と酵素活性増進物質として硫化銅(和光純薬製)1重量部を添加し、攪拌混合した。硬化剤として1,4-ブタンジオール(和光純薬製)3.8重量部を添加させ、ゲルを得た。該ゲルを約3mm角に切断し、ゲルの約5倍容積のイオン交換水中に浸漬し、脱塩を行なうことにより、多孔質ゲルを得た。アンモニア酸化菌の固定化およびアンモニア酸化速度の測定は、実施例2と同じ条件で行った。結果を図4に示す。

#### 実施例9

実施例8と同じ組成で酵素活性増進物質として酸化銅(II)(和光純薬製)1.0重量部を添加し、ゲルを得た。アンモニア酸化菌の固定化およびアンモニア酸化速度の測定は、実施例2と同じ条件で行った。結果を図4に示す。

#### 実施例10

実施例8と同じ組成で酵素活性増進物質として酸化銅(II)(和光純薬製)1.0重量部および吸着性物質として活性炭(武田薬品製 GC007)10重量部を添加し、ゲルを得た。アンモニア酸化菌の固定化およびアンモニア酸化速度の測定は、実施例2と同じ条件で行った。結果を図4に示す。

#### 実施例11

ポリプロピレン樹脂100部、活性炭5部に対し、酵素活性増進物質として銅を含むセプトール-C(武田薬品製)1部を190℃から210℃で練り込み円柱状に成形し、結合担体を得た。アンモニア酸化菌の固定化およびアンモニア酸化速度の測定は、実施例2と同じ条件で行った。結果を図5に示す。

#### 実施例12

実施例3で得られたゲルを活性汚泥に浸漬し、結合担体を得た。アンモニア酸化速度の測定を、実施例2と同じ条件で行った。結果を図6に示す。

#### 実施例13

実施例10で得られたゲルを活性汚泥に浸漬し、結合担体を得た。アンモニア酸化速度の測定を、実施例2と同じ条件で行った。結果を図6に示す。

#### 【0022】比較例3

実施例2から酵素活性増進物質を除外し、以降は実施例2に従って担体を調製し、同じ方法でアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図2に示す。

#### 比較例4

実施例4から酵素活性増進物質を除外し、以降は実施例4に従って担体を調製し、同じ方法でアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図3に示す。

#### 比較例5

実施例8から酵素活性増進物質を除外し、以降は実施例8に従って担体を調製し、同じ方法でアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図4に示す。

#### 比較例6

実施例11から酵素活性増進物質を除外し、以降は実施例11に従って担体を調製し、同一方法でアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図5に示す。

#### 比較例7

実施例3から酵素活性増進物質を除外し、以降は実施例3に従って担体を調製し、活性汚泥を結合固定した後、同一方法でアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図6に示す。

#### 比較例8

実施例10から酵素活性増進物質を除外し、以降は実施例10に従って担体を調製し、活性汚泥を結合固定した後、同一方法でアンモニア酸化速度の経日変化を測定した。結果を図6に示す。

【0023】図2および図4から明らかなごとく、単なる多孔質体を用いてアンモニア酸化菌を固定化したものと比較して、酵素活性増進物質を含む多孔質担体の方が、同一条件で評価した場合、良好な性能を示す。また、酵素活性増進物質の他に吸着性物質を含ませた担体の方が、性能の立ち上がりが速くなることが明らかである。図3より、単に担体の内部にアンモニア酸化菌を包括した担体と比較して、菌と同時に酵素活性増進物質を含む包括担体の方が、同一条件で評価した場合、良好な性能を示すことが明らかである。また、酵素活性増進物質の他に吸着性物質を含ませた担体の方が、性能の立ち上がりが速くなることが明らかである。図5および図6より、種々の菌が混在した活性汚泥を用いた場合においても、単に活性汚泥を固定化したものと比較して、酵素活性増進物質を含む多孔質担体の方が、同一条件で評価した場合、良好な性能を示すことが明らかである。

#### 【0024】

【発明の効果】以上記載したごとく、本発明によれば、担体表面のみならず、担体内部まで微生物の保持に利用できる、微生物活性の立ち上がりの早い、微生物群の剥落を防止した微生物固定化用担体提供され、水処理用の微生物、例えば、硝化菌、脱窒菌、汚泥微生物などの包括、固定化に好適に使用でき、また、これに限らず、脱臭等の気相処理のごとき、種々の分野において微生物の包括、固定化に使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1、比較例1および比較例2の担体におけるアンモニア酸化細菌の性能を比較するグラフ。

【図2】 実施例2、実施例3および比較例3の担体におけるアンモニア酸化細菌の性能を比較するグラフ。

【図3】 実施例4、実施例5、実施例6、実施例7および比較例4の担体におけるアンモニア酸化細菌の性能を比較するグラフ。

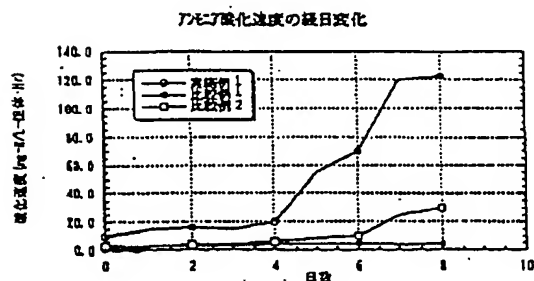
【図4】 実施例8、実施例9、実施例10および比較例5の担体におけるアンモニア酸化細菌の性能を比較する

るグラフ。

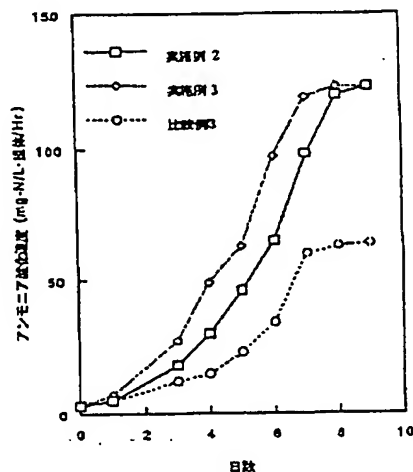
【図5】 実施例11および比較例6の担体におけるアンモニア酸化細菌の性能を比較するグラフ。

【図6】 実施例12、実施例13、比較例7および比較例8の担体におけるアンモニア酸化細菌の性能を比較するグラフ。

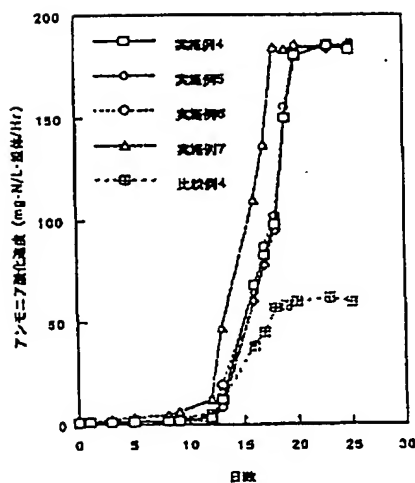
【図1】



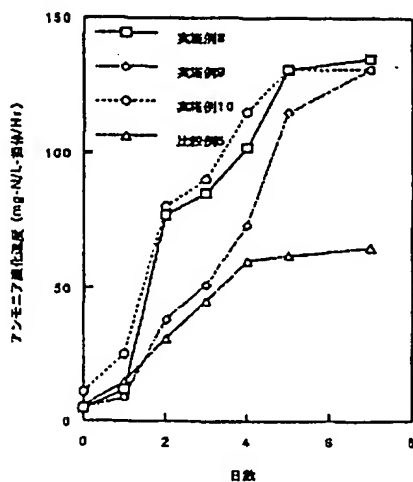
【図2】



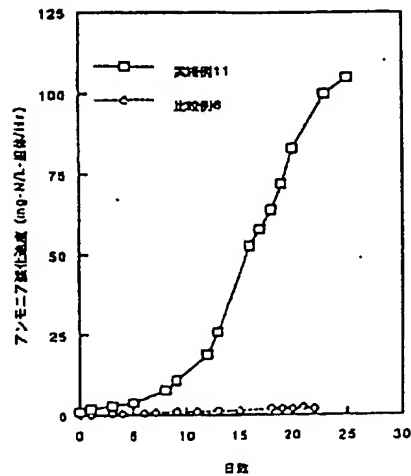
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

